

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08325007 A**(43) Date of publication of application: **10.12.96**

(51) Int. Cl.

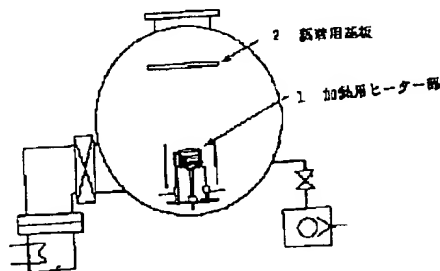
C01B 31/02**C01B 31/02****// B01D 1/00**(21) Application number: **07131642**(22) Date of filing: **30.05.95**(71) Applicant: **OSAKA PREFECTURE DAIICHI
NENRYO KOGYO KK**(72) Inventor: **NOSAKA TOSHINORI
SAKURAI YOSHIAKI
NATSUKAWA KAZUTERU
GOTO SHIGEO
NISHIDA KATSUMI**(54) **METHOD FOR SEPARATING AND REFINING
FULLERENES**

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To safely separate and refine fullerenes in a short period of time by vacuum-depositing fullerene-contg. carbon soot or the concd. extract of fullerenes.

CONSTITUTION: Fullerene-contg. carbon soot obtained by a carbon electrode arc process, laser-beam evaporation, thermal decomposition, etc., or the fullerenes obtained by extracting the carbon soot with solvent, evaporating and concentrating the extract are charged into a crucible, the crucible is set in the heating part 1 of a vacuum deposition device connected to an evacuating device, and the fullerenes are vapor-deposited on a substrate 2 consisting of a heat-resistant substrate, etc., provided above the heater part 1 at 10^{-1} to 10^{-5} Pa and 350-700°C. At this time, the fullerenes with the C₆₀ fullerene content remarkably increased are deposited and separated by using a crucible closed with a lid having 0.1-5mm opening since C₇₀ fullerene tends to remain in the crucible.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325007

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02			C 0 1 B 31/02	
	1 0 1			1 0 1 Z
// B 0 1 D 1/00		9344-4D	B 0 1 D 1/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-131642

(22) 出願日 平成7年(1995)5月30日

(71) 出願人 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

(71) 出願人 592172415

第一燃料工業株式会社

兵庫県姫路市飾磨区中島3001番地

(72) 発明者 野坂 俊紀

大阪府堺市東浅香山町1丁37府職員宅舎1

-7

(72) 発明者 櫻井 芳昭

奈良県橿原市久米町473

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

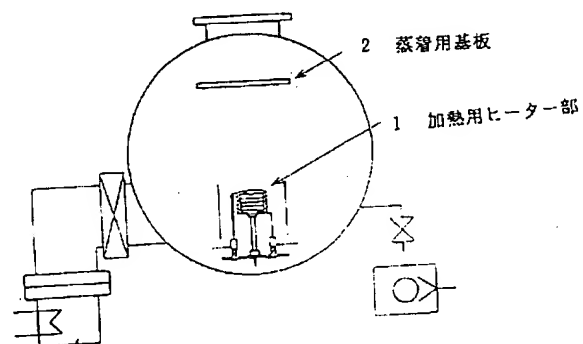
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン類の分離精製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の主な目的は、安全且つ短時間にフラーレンを分離精製することのできる、簡易なフラーレン類の分離精製方法を提供することである。

【構成】 フラーレン含有カーボンすす、又はフラーレン含有カーボンすすからのフラーレンの抽出濃縮物を原料として、真空蒸着することを特徴とするフラーレンの分離精製方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン含有炭素スス、又はフラーレン含有炭素ススからのフラーレン類の抽出濃縮物を原料として、真空蒸着することを特徴とするフラーレン類の分離精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素の同素体であるフラーレン類の分離精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フラーレン類とは、1985年に発見された炭素の同素体であり、炭素数60の C_{60} フラーレン、炭素数70の C_{70} フラーレン、それ以上の炭素数の高次フラーレン等が単離されており、固体潤滑材、光伝導センサー、触媒、超電導材料等の各種の分野における利用が期待されている。

【0003】 従来のフラーレン類の合成方法は、主として、カーボン電極アーク法により行われており、例えばAr、He等の不活性ガス雰囲気下の真空装置中でカーボン電極間にアーク放電を生じさせて炭素を蒸発させ、これを急冷することにより、15%程度のフラーレン類を含有する、いわゆる炭素ススが得られている。この炭素スス中には、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、それ以上の炭素数の高次フラーレン等が含まれており、これから各フラーレン成分を分離する方法としては、トルエン、二硫化炭素等の有機溶媒を用いて炭素ススからフラーレン類を抽出して、蒸発濃縮した後、再びトルエン、シクロヘキサン等の溶媒を用いてカラムクロマトグラフィーで分離する方法が一般的である。

【0004】 また、カリックスアレーンと称される化合物を用いて、トルエン中で C_{60} フラーレンとの錯体を形成して沈殿を生じさせた後、この沈殿物をクロロホルム中に入れて、錯体を分解させてフラーレン C_{60} を沈殿させ、これを分離回収することによって、 C_{60} フラーレンを単離する方法も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来のフラーレンの分離精製方法は、トルエン、二硫化炭素等の有害な溶媒を用いて湿式で行われており、抽出と濾過に時間を要し、極めて効率の悪い方法であり、コストが高くなるという欠点がある。また、抽出に用いた溶剤の回収や抽出後に生じる溶剤を含んだ大量のすすの処理も問題となる。

【0006】 本発明の主な目的は、安全且つ短時間にフラーレンを分離精製することのできる、簡易なフラーレン類の分離精製方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記した如き目的を達成するために、鋭意研究を行った結果、カーボン電極アーク法等の従来公知の方法で得られたフラー

レン含有炭素スス、又はこのフラーレン含有炭素ススからのフラーレン類の抽出濃縮物を原料とし、これを真空蒸着する方法によれば、 C_{60} フラーレン含有率の高いフラーレン類を得ることが出来、この際、原料を入れた加熱用ルツボに微細な開口部を設けた蓋をする場合には、 C_{60} フラーレン含有率の非常に高いフラーレン類を容易に得ることができることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、フラーレン含有炭素スス、又はフラーレン含有炭素ススからのフラーレン類の抽出濃縮物を原料として、真空蒸着することを特徴とするフラーレン類の分離精製方法に係る。

【0009】 本発明の方法では、原料としては、従来公知の方法であるカーボン電極アーク法、レーザー蒸発法、熱分解法などの方法で得られたフラーレン含有炭素ススを用いることができる。このフラーレン含有炭素ススは、フラーレン類を10~15重量%程度含有しており、このフラーレン類は、通常、 C_{60} フラーレンを主成分とし、 C_{60} フラーレンの10分の1程度の C_{70} フラーレンと更に微量の高次フラーレンを含むものである。また、トルエン、二硫化炭素、ベンゼン、キノリン、シクロヘキサン等の溶剤を用いて、上記フラーレン含有炭素ススからフラーレン類を抽出した後、これを蒸発濃縮して、フラーレン類を分離取得した、いわゆる抽出フラーレンを原料として用いることもできる。

【0010】 本発明のフラーレン類の分離精製方法は、上記フラーレン含有炭素スス、又は抽出フラーレンを原料として真空蒸着する方法であり、これによって原料中に存在するフラーレン類における C_{60} フラーレン/ C_{70} フラーレン比よりも、 C_{60} フラーレン含有率の高いフラーレン類を得ることができる。この方法では、特に、フラーレン含有炭素ススを原料とする場合には、抽出等を行うことなく、炭素スス中に存在するフラーレン類よりも C_{60} フラーレン含有率の高いフラーレン類を、直接炭素ススから分離取得することができる点で有利である。

【0011】 真空蒸着の条件としては、原料とするフラーレン含有炭素スス、又は抽出フラーレンを蒸着できる条件であればよく、通常、真空度 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Pa程度、加熱温度 $350 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 程度の条件で真空蒸着を行えばよい。

【0012】 真空蒸着装置としては、特に限定はなく、通常の真空蒸着装置を用いることができ、例えば、ルツボを加熱するための加熱ヒーターを設置し、上部に耐熱性基板等からなる蒸着部を設けた真空容器に排気装置を接続した構造の真空蒸着装置等を用いることができる。

【0013】 本発明方法では、加熱用ルツボとしては、蓋を有しない上部が解放された構造の通常の加熱用ルツボを用いることができ、この場合にも、原料に含まれるフラーレン類と比べて C_{60} フラーレン含有率の高いフラーレン類を得ることが可能であるが、特に、直径0.1

mm～5mm程度の開口部を有する蓋をしたルツボを用いることが好ましく、0.2mm～2mm程度の開口部を有する蓋をしたルツボを用いることがより好ましい。この様な範囲の開口部を有するルツボを用いることによって、原料としたフラーレン含有炭素スス、又は抽出フラーレンに含まれるフラーレン類と比べて、 C_{60} フラーレン含有率が非常に高いフラーレン類を得ることができる。本発明方法によれば、加熱用ルツボの開口径を小さくするに従って、 C_{60} フラーレンの含有率を高くすることができ、蒸着条件と開口径を適切に設定することによって、 C_{60} フラーレン量が99重量%を上回る高純度のフラーレンを得ることも可能である。

【0014】また、ルツボの開口径が小さくなると、蒸着速度が遅くなって、処理効率が低下するので、単一の開口部を有するルツボに限られず、処理速度を早くするために、複数の開口部を有するルツボを用いることもできる。このような複数の開口部を有するルツボを用いる場合には、これと同一の開口径の開口部を1個有するルツボを用いる場合と比べて、蒸着物中の C_{60} フラーレンの割合が低下するが、処理速度を早くすることができるので、要求されるフラーレンの純度、処理速度等に応じて、適宜、ルツボの開口径、開口部の数等を決めればよい。

【0015】また、上記した蒸着処理後、ルツボ中に残存する未蒸発物中には、 C_{70} フラーレン及びそれ以上の炭素数の高次フラーレンが濃縮されており、蒸着処理を繰り返すことにより、炭素数70以上の高次フラーレンを分離することもできる。よって、本発明方法は、高次フラーレンの分離精製方法としても有用である。

【0016】また、本発明では、加熱用ルツボからの蒸発物を同一の真空容器内にある第二の加熱用ルツボ中にルツボ底部から導入し、この第二の加熱用ルツボを上記した条件、即ち、真空度 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa程度、加熱温度 $350 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度に維持して、第二の加熱用ルツボからの蒸発物を蒸着させることによって、加熱用ルツボを1個だけ用いた場合と比べて、蒸着物中の C_{60} フラーレンの純度をより向上させることができる。この場合には、第一の加熱用ルツボ及び第二の加熱用ルツボに、上記したような適度な開口部を有する蓋をすることによって、 C_{60} フラーレン含有率がより高いフラーレン類を得ることができる。また、加熱用ルツボを2段に接続する方法だけでなく、加熱用ルツボを3段以上の多段に接続することも可能であり、この様に多段に接続することによって、蒸着物中の C_{60} フラーレンの純度をより向上させることも可能である。

【0017】

【発明の効果】本発明のフラーレンの分離精製方法は、乾式法によってフラーレンを分離精製する方法であり、従来の有機溶剤を用いる方法と比べて、安全且つ短時間に処理することができ、大量分離精製法として有効な方

法である。

【0018】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0019】実施例1

カーボン電極アーク法で合成したフラーレン含有炭素ススを原料として用いた。この炭素ススを下記の条件で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンに分離して、両者の比率を求めたところ、 C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン(重量比) $=0.123$ であった。

【0020】

HPLC分析条件

カラム: COSMOSIL (4.6mm ϕ ×150mm)

移動相: トルエン

流速: 1.0ml/分

カラム温度: 30°C

検出波長: 330nm

圧力: 37kg/cm²

高純度黒鉛製の加熱用ルツボ(内径14mm ϕ 、深さ15mm)を用い、これに原料のフラーレン含有スス約100mgを充填した。このルツボに、直径0.2mm、0.5mm、1mm又は2mmの開口部を1個有する4種類の蓋をした各々の場合について、以下の方法で蒸着を行った。

【0021】図1に示す真空蒸着装置を用い、加熱用ヒーター部分1に加熱用ルツボを置き、ルツボ-基板間距離160mmとなるようにスライドガラス製の蒸着用基板2を設置した。

【0022】真空蒸着装置の圧力が 10^{-5} Paとなるまで真空排気した後、ルツボを 500°C に加熱して、1時間蒸着を行い、蒸着用基板2に付着したフラーレン類を回収した。また、加熱温度を 600°C にすること以外は同様にして蒸着を行い、蒸着用基板2に付着したフラーレン類を回収した。

【0023】得られたフラーレンを上記と同様の条件でHPLCで分離し、 C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンの重量比を求めた。使用したルツボの蓋の開口径と C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比との関係のグラフを図2に示す。

【0024】図2に示す結果から、ルツボの開口径が小さくなるに従って、 C_{60} フラーレン含有率の高いフラーレン類が得られることが判る。尚、加熱用ルツボの蓋を開けて 500°C で処理した場合には、 C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン(重量比) $=0.08$ のフラーレンが得られた。

【0025】また、蒸着後のルツボ内の残留物を上記と同様の条件でHPLCで分離して、 C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンの重量比を求めた。使用したルツボの蓋の開口径と残留物中の C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重

量比との関係のグラフを図3に示す。

【0026】図3から明らかな様に、ルツボ中の残留物では、蒸着前のフラーレン含有炭素ススと比べて、 C_{70} フラーレンの割合の増加が認められた。また、このルツボ残留物のHPLC分析により、原料としたフラーレン含有炭素ススでは、含有量が非常に少ないために存在がほとんど認められなかった炭素数が70を上回る高次フラーレンについて、含有割合の増加が認められた。これらの結果から、本発明方法は、炭素数70以上の高次フラーレンの濃縮方法としても有用であることが判る。

【0027】実施例2

実施例1において原料としたフラーレン含有炭素ススを、ソックスレー抽出器を用いて、トルエンを抽出溶媒として130℃で環流抽出した後、真空蒸発器(70~80mmHg、50~55℃)により抽出液からトルエンを分離して抽出フラーレンを得た。この抽出フラーレンを原料として用いること以外は、実施例1と同様にして真空蒸着を行った。この抽出フラーレンにおける C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンの重量比は、 C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン(重量比)=0.139であった。蒸着用基板に付着したフラーレンについて、実施例1と同様に C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンの重量比を求めた。使用したルツボの蓋の開口径と C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比との関係のグラフを図2に示す。この結果から、ルツボの開口径が小さくなるに従って、 C_{60} フラーレンの割合の多いフラーレンを得ることができ、 C_{60} フラーレンの純度が99%以上のものを得ることも可能であることが判る。

【0028】また、加熱用ルツボに直径0.5mmの開口部を37個開けた蓋をして、500℃で蒸着した場合には、 C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン(重量比)=0.07のフラーレン類が得られ、加熱用ルツボの蓋を開けて500℃で蒸着した場合には、 C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン(重量比)=0.115のフラーレンが得られた。

【0029】また、ルツボ残留物における C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比と使用したルツボの蓋の開口径との関係を実施例1と同様に求めた結果を図3に示す。この結果から明らかな様に、蒸着前の抽出フラーレンと比べて、 C_{70} フラーレンの割合の増加が認められた。また、このルツボ残留物のHPLC分析により、原料とした抽出フラーレンでは、含有量が非常に少ないために存在がほとんど認められなかった炭素数が70を上回る高次フラーレンについて、含有割合の増加が認められた。これらの結果から、本発明方法は、炭素数70以上の高次フラーレンの濃縮方法としても有用であることが判る。

【0030】実施例3

実施例2で原料として用いたものと同様の抽出フラーレンを原料とし、図4に示す真空蒸着装置を用いて真空蒸

着を行った。図4の真空蒸着装置では、第一の加熱用ヒーター部3に原料の抽出フラーレンを入れた加熱用ルツボを置き、このルツボに開口部を有する蓋をし、この蓋の開口部と同一内径を有する黒鉛製の接続用パイプ4で第二の加熱用ヒーター部5にある加熱用ルツボの底部に接続し、第二の加熱用ヒーター部のルツボと基板との距離を160mmとなるようにスライドガラス製の蒸着用基板6を設置した。

【0031】第一の加熱用ヒーター部3と第二の加熱用ヒーター部5にある加熱用ルツボには、同一の開口径を有する蓋をして蒸着を行い、開口径が0.2mm、0.5mm、1mm又は2mmの開口部を1個有する4種類の蓋をした場合について実験を行った。

【0032】真空蒸着装置の圧力は、 1.0^{-5} Paとし、第一の加熱用ヒーター部3と第二の加熱用ヒーター部5にある加熱用ルツボの温度は同一温度とし、500℃及び600℃の2種類の加熱温度で1時間蒸着を行った。

【0033】蒸着用基板に付着したフラーレンについて、実施例1と同様に C_{70} フラーレンと C_{60} フラーレンの重量比を求めた。使用したルツボの蓋の開口径と C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比との関係のグラフを図5に示す。

【0034】この結果から、ルツボの開口径が小さくなるに従って、 C_{60} フラーレンの割合の多いフラーレンを得ることができることが判る。特に、実施例2における、加熱用ルツボを1個用いた場合の結果と比較することによって、ルツボを多段に接続して処理する方法によれば、一段処理の場合と比べて C_{60} フラーレンをより高純度化することが出来、この方法はフラーレンを効率よく分離精製する方法として有用であることが判る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた真空蒸着装置の一例の概略図。

【図2】蒸着物中の C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比とルツボ開口径との関係を示すグラフ。

【図3】ルツボ残留物中の C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比とルツボ開口径との関係を示すグラフ。

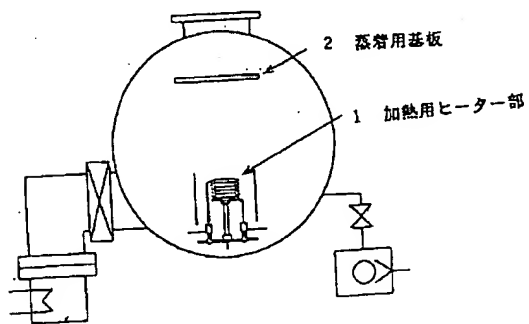
【図4】実施例3で用いた真空蒸着装置の一例の概略図。

【図5】実施例3における蒸着物中の C_{70} フラーレン/ C_{60} フラーレン重量比とルツボ開口径との関係を示すグラフ。

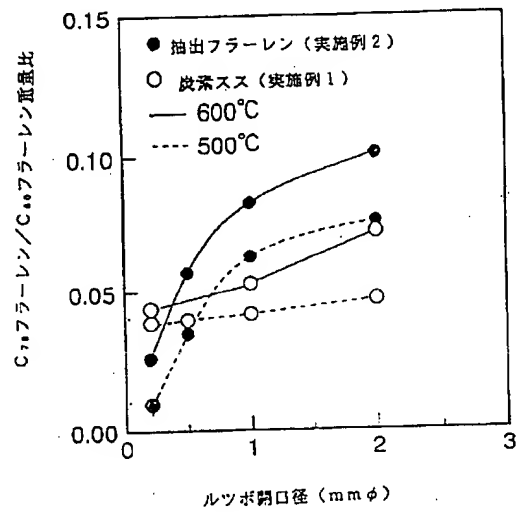
【符号の説明】

- 1 加熱用ヒーター部
- 2 蒸着用基板
- 3 第一の加熱用ヒーター部
- 4 接続パイプ
- 5 第二の加熱用ヒーター部
- 6 蒸着用基板。

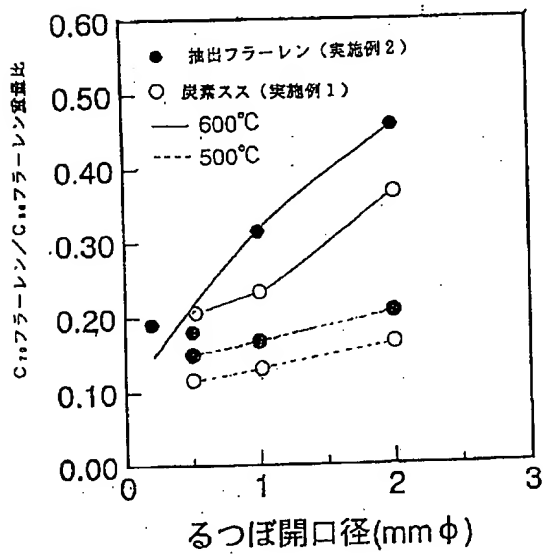
【図1】



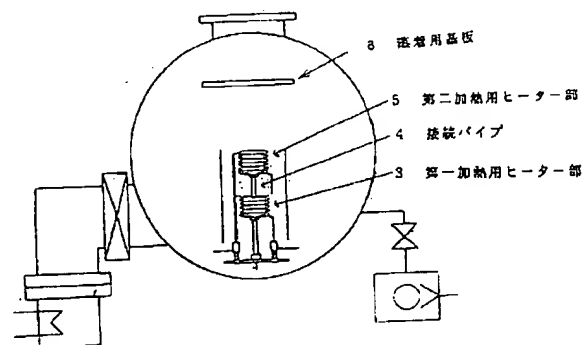
【図2】



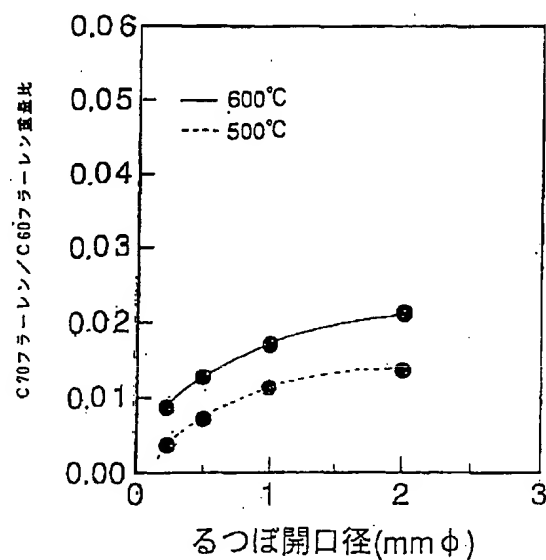
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 夏川 一輝
大阪府堺市赤坂台5丁28-5

(72)発明者 後藤 繁雄
兵庫県姫路市飾磨区中島3001番地 第一燃料工業株式会社内

(72)発明者 西田 勝美
兵庫県姫路市飾磨区中島3001番地 第一燃料工業株式会社内